

## Memoria

### *Título del proyecto de innovación docente*

Polvo de rubí. Preparación y estudio. Química del estado sólido y coordinación. Espectro visible, fluorescencia y difracción de rayos X (ID2013/108).

Financiación concedida: 170 €

### *Participantes*

Emilio Rodríguez Fernández (Coordinador)

Miguel Ángel Vicente Rodríguez

Ricardo Ruano Casero

Elena Pérez Bernal

Juan Luís Manzano Íscar

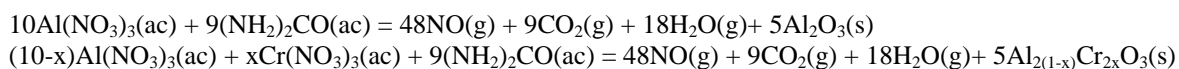
### *Objetivo*

El objetivo final será implantar el experimento propuesto como práctica de laboratorio para alumnos de 3<sup>er</sup> curso de Grado en Química, ya que la síntesis de los compuestos sólidos preparados y su posterior caracterización, permiten cubrir diversos aspectos muy importantes de la Química del Estado Sólido y Química de la Coordinación. Esta práctica permite complementar los conocimientos teóricos de estas materias que en este curso adquieren los alumnos.

### *Preparación de los sólidos*

En primer lugar se preparan en el laboratorio una serie de compuestos, óxidos de aluminio y cromo con distintas composiciones, incluyendo alúmina pura y óxido de cromo(III) puro. En esta síntesis se utilizará un horno de microondas, destacando las ventajas del calentamiento de las muestras, respecto al método tradicional, tanto sobre la homogeneidad de los sólidos preparados como en el ahorro de tiempo que aporta el uso del horno de microondas. Paralelamente, se hacen las síntesis también en el horno convencional para comparar ambos métodos.

La preparación se lleva a cabo por reacción entre diversas proporciones de nitratos de aluminio y de cromo, y empleando como agente precipitante urea (1). A continuación, se colocan las mezclas en el horno de microondas. La reacción es:



En parte también se desprende dinitrógeno, según la reacción:



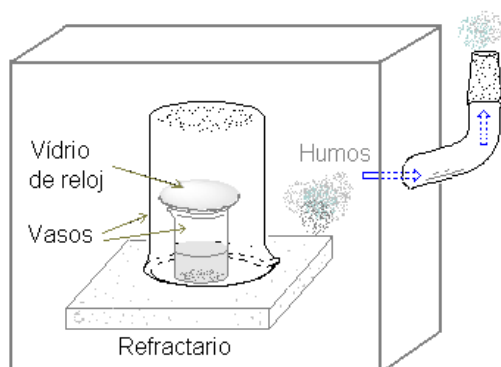
Se han preparado las muestras de acuerdo con las proporciones que se recogen en la siguiente tabla, utilizando las cantidades que se indican de cada sal de partida. Asimismo, se ha preparado una muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y otra de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puros.

Moles de Cr →	8 %	4 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5,00 g	4,80 g	4,50 g	4,00 g	3,50 g	3,00 g	2,50 g
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	45 mg	225 mg	0,53 g	1,07 g	1,60 g	2,14 g	2,67 g

En primer lugar, se disuelven los nitratos en 15 mL de agua. Una vez disueltos, se añade 1,90 g de urea y se coloca la mezcla en el horno-mufla de microondas (1), según la Figura 1. Se someten a calentamiento con una potencia de 1000 vatios durante cinco minutos (Figura 1 y S1).

Algunas muestras han sido también preparadas en el horno tradicional para comparar la distinta duración y resultados de la síntesis. En este caso, se someten las muestras a una temperatura de 1100 °C durante dos horas.

En las Figuras S2 y S3 se recogen fotografías de algunos de estos sólidos.



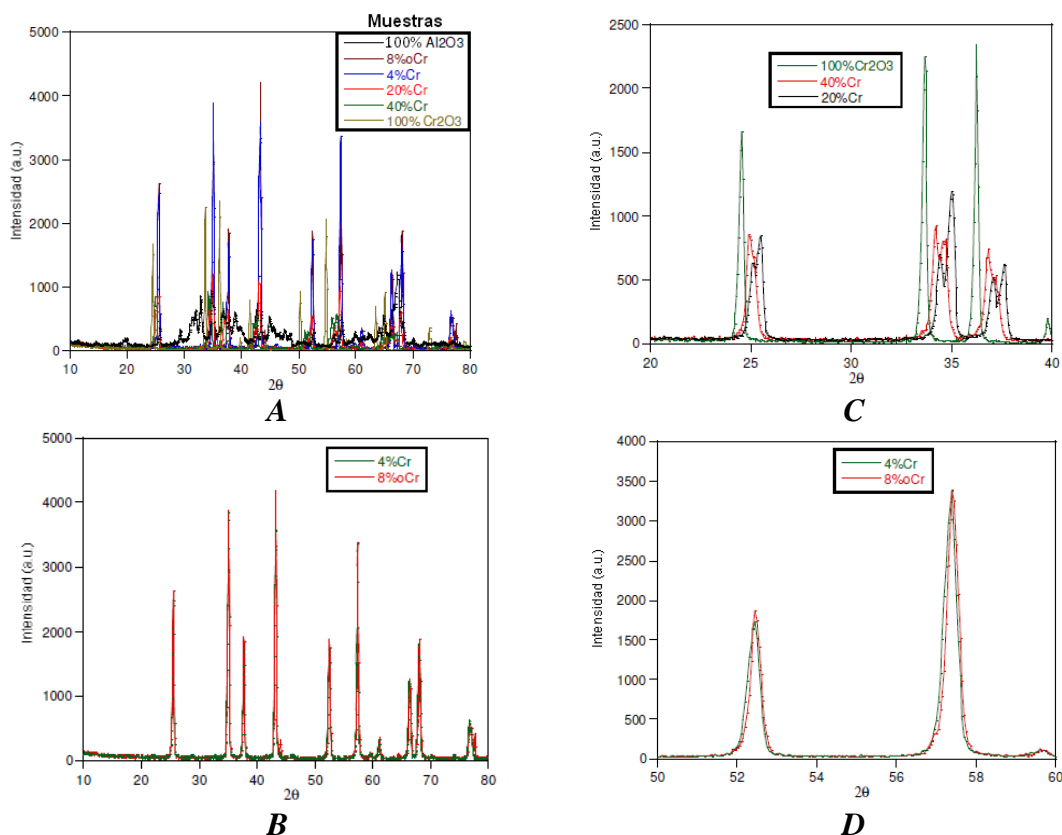
**Figura 1.** Esquema del horno de microondas y montaje del experimento.

### Caracterización

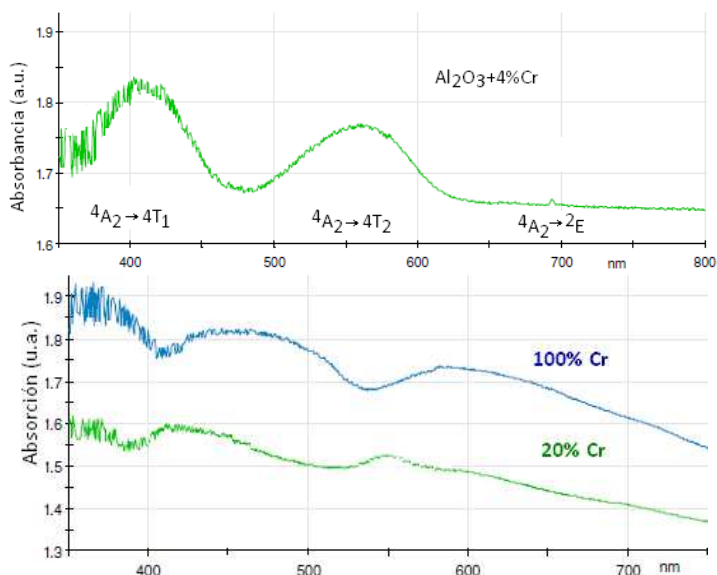
A continuación, se procede a la caracterización de los sólidos. En primer lugar, se señalan los aspectos estructurales, relacionados con la estructura del corindón. Para ello, se registran los difractogramas de rayos X de la  $\alpha$ -alúmina sin cromo, y de las muestras que contienen cromo en varias proporciones (Figura 2). Se pone de manifiesto la conservación de la estructura, pero se observa una variación de los parámetros de red como consecuencia del mayor radio del cromo ( $0,75\text{\AA}$ ), en relación al aluminio ( $0,67\text{\AA}$ ) Ver Figura 2C y 2D. En la Figura S4 se recoge el portamuestras con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  después de haber sido irradiado con rayos X. Se observa una zona oscura debido a los defectos ocasionados por la radiación.

Posteriormente, se registraron los espectros visibles de los compuestos preparados, los cuales permitirán el cálculo de los parámetros del campo cristalino propios de un entorno de coordinación y su variación con la concentración de cromo (Figura 3). Se observa un desplazamiento de las bandas  $d-d$  como consecuencia del aumento de la covalencia en el entorno octaédrico del Cr(III) a medida que aumenta la proporción de cromo.

Otro aspecto importante es el estudio de las propiedades fluorescentes de los sólidos obtenidos y su relación con el láser de rubí. Se observa el comportamiento fluorescente de las muestras de rubí al ser iluminadas con una lámpara ultravioleta con una longitud de onda de 365 nm (Figura 4). Se registra también el espectro de emisión en un espectrofluorímetro, observándose una banda de emisión a 695 nm cuando se excita con luz de 400 nm (Figura 5). Esta banda coincide con la transición prohibida por el espín localizada en el espectro visible a 695 nm (Figura 3A), y que se registra en aquellas muestras con propiedades de rubí.



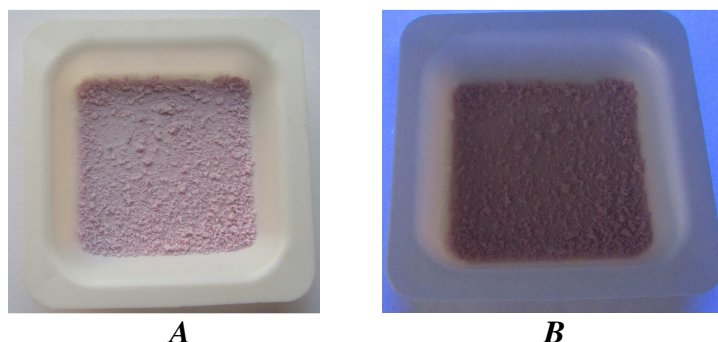
**Figura 2.** Difractogramas de los sólidos. A) Distintas concentraciones de Cr en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . B) Alúmina dopada con 8 % y 4 %. C, D) Desplazamiento hacia menores ángulos conforme aumenta la concentración de Cr.



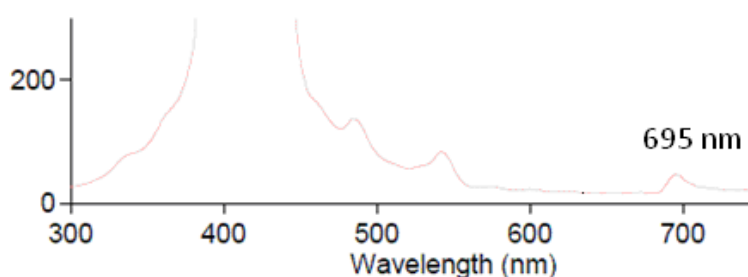
**Figura 3.** Espectros visibles.

A) Espectro visible del rubí con 4% de cromo. No absorbe en la zona roja del espectro, apareciendo de este color. La banda a 695 nm es activa en fluorescencia y responsable del láser de rubí.

B) Espectro visible del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y del sólido con 20% de cromo. A mayor contenido en cromo mayor desplazamiento de las bandas hacia mayores longitudes de onda.



**Figura 4.** A) Muestra correspondiente al sólido de concentración 8% de cromo, observada con luz natural. B) La misma muestra iluminada con una lámpara UV (365 nm)



**Figura 5.** Espectro de emisión mostrando la banda a 695 nm cuando se excita a 400 nm

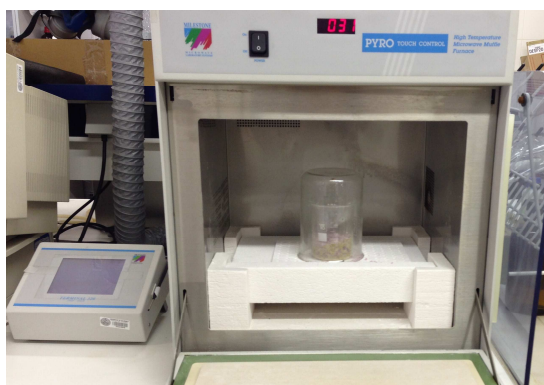
*Elaboración de un guión de la práctica.* Se elaborará un guión de la práctica para su uso por los alumnos para que sea implantada como práctica de laboratorio. Este guión describirá todos los detalles necesarios para su correcta realización por los alumnos, con especial atención a la temporalización, para adaptarla a las sesiones de prácticas de tres horas habituales en nuestro departamento.

Se verificará la correcta síntesis de los sólidos, así como los resultados de su caracterización. Cada pareja de alumnos realizarán una o dos síntesis entre las proporciones aquí propuestas, o bien con otras proporciones. Para la caracterización, todos los grupos participarán en el registro y estudio de las distintas técnicas. También calcularán los parámetros cristalinos ayudándose de un diagrama de *Tanabe-Sugano*, para los entornos octaédricos del cromo en las distintas composiciones.

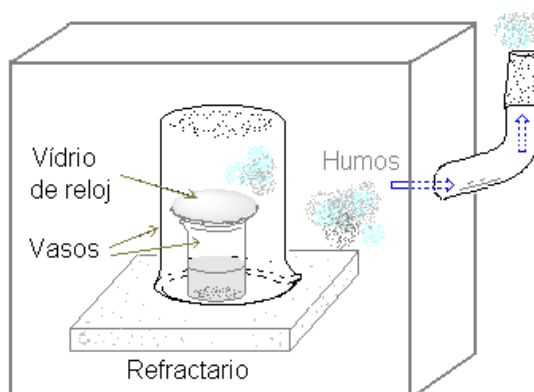
### **Bibliografía.**

1. G. Leyral, L. Bernaud, A. Manteghetti, J.-S. Filhol, *Journal of Chemical Education*, **2013**, 90, 1380-1383.
2. C. Degli Esposti, L. Bizzocchi, *Journal of Chemical Education*, **2007**, 84, 1316-1318.

## Apéndice



Horno-mufla de microondas.



Esquema del montaje.

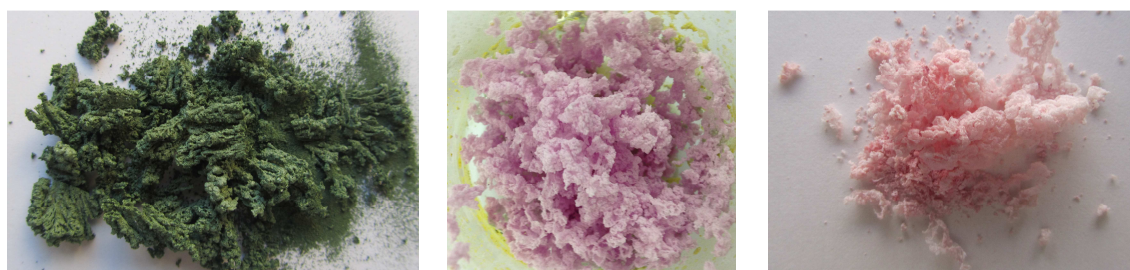
**Figura S1.** Horno microondas y esquema del montaje.



%Cr (%mol) →

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +8%Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +4%Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +20%Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +40%Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
--------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------

**Figura S2.** Fotografías de las muestras preparadas.

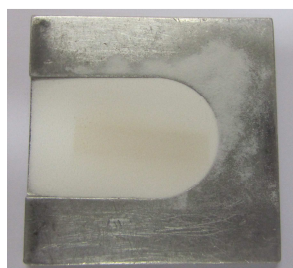


Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+20%Cr

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+4 %Cr

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+8%Cr

**Figura S3.** Aspecto de las muestras después del tratamiento en el horno de microondas.



**Figura S4.** Portamuestras para el registro del difractograma en polvo de rayos X.

Obsérvese la marca obscura debida a los defectos provocados por la radiación en la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).